Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Fritz Buxtorf
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0106

Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Fritz Buxtorf
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 25. Juni 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*,
Dekan.

Herrn *Fritz Buxtorf* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. Juni 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 25. Juni 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. in der Universitätsbibliothek Basel.
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

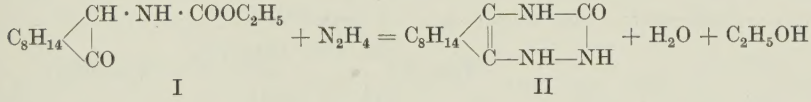
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quartus.

Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten.

Seit den Arbeiten von *Duden* und seinen Schülern[1]), von *Forster* und *Fierz*[2]) und von *Forster* und *Kunz* ist das Gebiet der sich an das Skelett der Campherformel anlagernden Ringe kaum mehr bearbeitet worden. Nachdem vor kurzem *H. W. Egli*[3]) auf Veranlassung des einen von uns Pyrrol-Campher-Derivate darstellte, bringen wir im Folgenden einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der sich von Campher ableitenden stickstoffhaltigen Ringe.

Wir gingen entweder vom Amino-campher aus oder von der Camphoryl- und Camphoryliden-essigsäure[4]). Camphoryl-urethan I, aus Amino-campher und Chlorkohlensäure-ester, setzt sich mit Hydrazin zum unsym. Camphan-keto-tetrahydro-triazin um (II):



I II

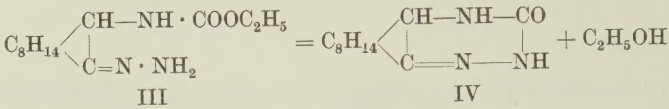
[1]) A. **307**, 181 (1899); **313**, 25 (1900). Vergl. auch *Knorr*, C. **1900**, I, 737; *Rupe* und *Tschopp*, Helv. **8**, 351 (1925).

[2]) *Forster* und *Fierz*, Soc. **87**, 121 (1905); *Forster* und *Kunz*, Soc. **105**, 1727 (1914).

[3]) *H. W. Egli*, Helv. **12**, 270 (1929).

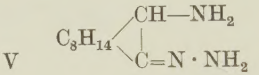
[4]) *Rupe, Werder* und *Takagi*, Helv. **1**, 309 (1918).

Was nun die Formel dieser Verbindung betrifft, so geben wir einer zweiten den Vorzug (IV), weil der gleiche Körper auch durch Erhitzen von Camphoryl-urethan-hydrazon III sich darstellen lässt:



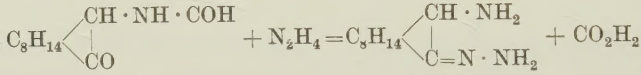
III IV

Des weiteren wurde das von *Forster* und *Kunz* schon beschriebene Amino-campher-hydrazon herangezogen;



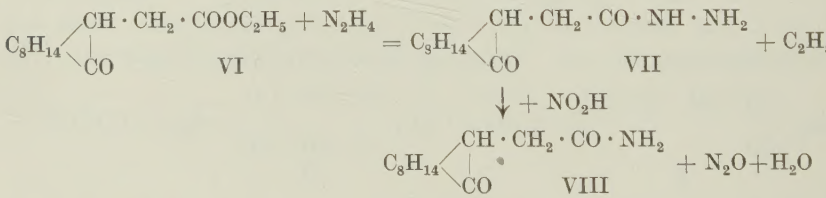
V

es wurde gefunden, dass dieser Körper auch aus Formyl-amino-campher beim Erwärmen mit Hydrazin unter Verdrängung der Formylgruppe entsteht,



und dass er mit Formaldehyd ein sehr schwer lösliches Kondensationsprodukt gibt, das zwar wegen seiner vermutlich nicht einheitlichen Zusammensetzung weniger für den quantitativen Nachweis von Formaldehyd, wohl aber zum qualitativen Nachweis praktisch verwendbar sein dürfte, weil Amino-campher-hydrazon im Wasser verhältnismässig leicht löslich ist, sodass diese Reaktion eventuell für biochemische Arbeiten sich eignen würde. Die Verbindung mit Acetaldehyd ist im Wasser viel leichter löslich.

Aus Camphoryl-essigsäure-äthylester VI liess sich leicht mit Hydrazin das Hydrazid der Säure VII gewinnen. Merkwürdigerweise bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure daraus nicht das zu erwartende Azid, sondern ausschliesslich das Amid der Camphoryl-essigsäure VIII.



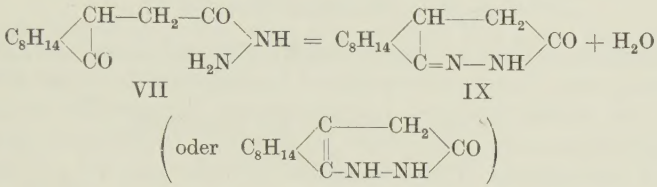
VI VII VIII

neben Stickoxydul.

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin selbst im Allgemeinen unter Stickoxydul-Bildung verläuft, scheint eine derartige Umsetzung eines Säurehydrazides bis jetzt noch nicht beobachtet

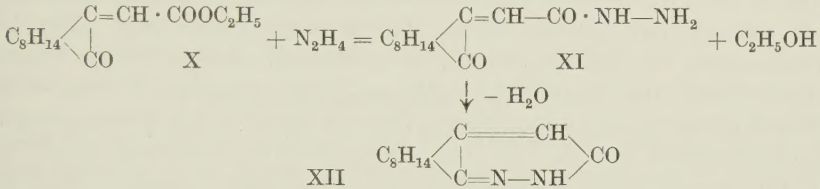
worden zu sein[1]). Übrigens verhält sich das Hydrazid der ungesättigten Camphoryliden-essigsäure gegenüber salpetriger Säure ganz ebenso.

Camphoryl-essigsäure-hydrazid geht unschwierig mit Zinkchlorid, Salzsäure oder Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Camphan-dihydro-pyridazinon über (IX):

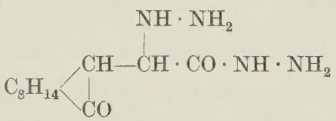


Der Körper liefert ein Monomethylderivat.

Auch aus Camphoryliden-essigsäure (aus ihrem Äthylester) X gelang es unschwer ein Hydrazid XI zu erhalten, welches mit grösster Leichtigkeit sich in einen Ring, in Camphan-pyridazon XII, unter Wasserabspaltung, verwandeln liess:

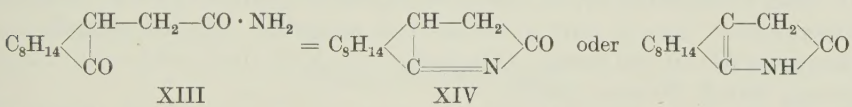


Bemerkenswert ist, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Ester der ungesättigten Säure ein Anlagerungsprodukt der Base an die Doppelbindung erfolgt, dem wir, mit Vorbehalt, die Formel:



erteilen, denn, wie die Analyse zeigt, ist die Carbonylgruppe des Camphers nicht in Reaktion getreten, die angelagerte Hydrazin-Molekel wird bei der Umwandlung in den Ring XII durch Erwärmen mit Salzsäure abgespalten. Auch dieses Pyridazon gab ein Monomethylderivat.

Wurde das Amid der Camphoryl-essigsäure XIII. mit Zinkchlorid oder besser mit Phosphorpentoxyd behandelt, dann entstand unter Wasserabspaltung: Camphan-2-keto-pyrrolin XIV.



[1]) Herr Prof. Dr. *H. Lindemann* (Braunschweig), ein vorzüglicher Kenner des Gebietes der Azide, hat uns auf unsere Anfrage freundlichst mitgeteilt, dass diese Reaktion noch nicht bekannt sei.

In einer tabellarischen Zusammenstellung bringen wir das Verhalten dieser neuen Ringe gegenüber Säuren und Alkalien. (Am Schlusse des experimentellen Teiles.)

Experimenteller Teil.

Camphoryl-urethan (Formel I).

Camphoryl-urethan ist zuerst von *Forster* und *Fierz*[1]) durch längeres Stehenlassen von Camphoryl-carbimid in Äthylalkohol und nachheriges Verjagen des überschüssigen Lösungsmittels dargestellt worden. Wir haben folgendermassen gearbeitet: 10 g frisch destillierter und in einer Reibschale zerdrückter Amino-campher wurden mit 10 g Chlorkohlensäure-äthylester übergossen, worauf sich unter starker Erwärmung eine breiige Masse bildete, die dann im zugestopften Kolben noch 2 Stunden stehen blieb. Nun wurde mit Eiswasser, etwas Salzsäure und Äther durchgeschüttelt und aus der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung das Urethan durch Destillation unter 11 mm Druck gereinigt, wobei es bei 170° überdestillierte. Das zähflüssige Destillat erstarrte zu einer wachsartigen gelben Masse (6,3 g) und besass nach dem Umkrystallisieren aus Benzin, woraus es in kleinen, durchsichtigen Prismen sich abschied, den Smp. 88° [2]). Die salzsaure wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus ihr konnten 4 g Amino-campher zurückgewonnen werden. Es lag nahe, dieselbe Reaktion unter Verwendung von Pyridin auszuführen, um den Amino-campher ganz ausnützen zu können, allein es zeigte sich, dass das Urethan dann etwas schwerer zu reinigen war.

0,2705 g Subst. gaben 14,0 cm³ N_2 (10°, 734 mm)
$C_{13}H_{21}O_3N$ Ber. N 5,85 Gef. N 5,93%

unsym. Camphan-keto-tetrahydro-triazin (Formel II oder IV).

15 g Camphoryl-urethan und 15 g Hydrazin-hydrat erhitzten wir im Bombenrohr während 3 Stunden auf 120—150°. Nach dem Erkalten befand sich in dem Rohr ein Krystallbrei von feinen, weissen Nädelchen, welche abgesogen und aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Weisse, feine, verfilzte Nadeln vom Smp. 314—315°.

3,990 mg Subst. gaben 9,300 mg CO_2 und 2,820 mg H_2O
0,1107 g Subst. gaben 20,2 cm³ N_2 (14°, 730 mm)
$C_{11}H_{17}ON_3$ Ber. C 63,77 H 8,21 N 20,29%
Gef. „ 63,59 „ 7,91 „ 20,51%

Das Triazonderivat ist in konz. Salzsäure löslich, wird aber durch Wasserzusatz daraus zum grössten Teil ausgefällt. Es ist unlöslich in wässrigem Alkali, ein wenig in alkoholischem Kali, doch wird es aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

[1]) Soc. **87**, 121 (1905).

[2]) *Forster* und *Fierz* gaben denselben Schmelzpunkt an. Alle in der vorliegenden Arbeit ermittelten Schmelzpunkte wurden im Apparat von *Berl* gefunden.

Acetylderivat: 2 g des Triazons kochten wir während 3 Stunden rückfliessend mit 15 cm^3 Essigsäure-anhydrid. Darauf wurde die Lösung in einer Schale unter Zusatz von 30 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbade eingedunstet. Zurück blieb eine weisse Krystallkruste, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, weisse, prismatische Krystalle ergab, vom Smp. 183°.

6,398 mg Subst. gaben 0,907 cm^3 N_2 (18°, 738 mm)
$C_{13}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,53%

Das Acetylderivat ist in sehr wenig alkoholischem Kali in der Kälte löslich, erst auf Zusatz von viel Wasser wird der Körper ausgefällt; er ist auch in konz. Salzsäure löslich und daraus mit Wasser fällbar.

Hydrazon des Amino-camphers.

Formyl-amino-campher.

Dieser Körper wurde erstmals von *Claisen* und *Manasse*[1]) dargestellt. Wir erhitzten 30 g Amino-campher mit 12 g Ameisensäure 3 Stunden lang zum Sieden. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem gelben Gummi, der aber, mit Benzin angerieben, krystallinisch wurde. Zum Umkrystallisieren benützen wir eine Mischung von Benzol und Benzin oder auch Wasser. Smp. 87°.

0,1779 g Subst. gaben 10,8 cm^3 N_2 (11°, 740 mm)
$C_{11}H_{17}O_2N$ Ber. N 7,18 Gef. 7,17%

Formyl-amino-campher und Hydrazin.

5 g Formyl-amino-campher und 5 g Hydrazin-hydrat wurden in der gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst und während 5 Stunden zum Sieden erhitzt, beim Erkalten blieb eine schmierige, weisse Substanz zurück. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich das Lösungsmittel ohne Erwärmung abgedunstet. So wurden 4 g eines gelben krystallinischen Körpers erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin weisse Nadeln bildete vom Smp. 105°.

0,1844 g Subst. gaben 37,6 cm^3 N_2 (13°, 734 mm)
$C_{11}H_{19}N_3$ Ber. N 23,20 Gef. N 23,15%

Es war hier das schon von *Forster* und *Kunz*[2]) beschriebene Amino-campher-hydrazon entstanden, das sich natürlich bequemer nach der Vorschrift dieser Forscher direkt aus Amino-campher herstellen lässt. Zur Charakterisierung dieses Körpers wurden von uns noch einige Reaktionen ausgeführt, so z. B. wird das Hydrazon durch Kochen mit verd. Salzsäure zum Amino-campher aufgespalten. Wir haben ferner versucht, das Hydrazon mit Aluminiumamalgam in Äther zu reduzieren, doch entstand dabei nur Amino-campher.

Phenyl-thioharnstoff.

Beim Zusammenbringen einer Lösung des Hydrazons in wenig Alkohol mit der berechneten Menge Phenylsenföl erwärmt sich die

[1]) A. **274**, 93 (1893). [2]) Soc. **105**, 1727 (1914).

Mischung etwas, und nach einiger Zeit krystallisiert der Phenyl-thioharnstoff in Form kleiner weisser Nädelchen aus, die sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren lassen. Smp. 154°.

4,057 mg Subst. gaben 0,633 cm³ N_2 (18°, 731 mm)
$C_{17}H_{24}N_4S$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,63%

Amino-campher-hydrazon und Formaldehyd.

Mit Formaldehyd gibt eine wässrige Lösung von Amino-campherhydrazon einen sehr schwer löslichen Körper, der beim Zusammenbringen der Komponenten sofort als dicker, flockiger Niederschlag ausfällt. Indessen ist es nicht gelungen, ihn durch Umkrystallisation vollkommen zu reinigen, denn schon beim leichten Erwärmen wird immer Formaldehyd abgespalten. Es wurde deshalb mehrfach in Alkohol aufgelöst und mit Wasser ausgefällt; doch dass hier keine einheitliche Verbindung entstanden war, zeigten die immer wechselnden Schmelzpunkte des im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers. Der Smp. liegt ungefähr bei 170°.

0,2231 g Subst. gaben 37,7 cm³ N_2 (11°, 740 mm)
0,1492 g Subst. gaben 23,6 cm³ N_2 (10°, 734 mm)
0,1884 g Subst. gaben 18,65 cm³ N_2 (13°, 744 mm)
0,1774 g Subst. gaben 30,15 cm³ N_2 (13°, 732 mm)
4,675 mg Subst. gaben 0,760 cm³ N_2 (15°, 752 mm)
Produkt mit 1 CH_2O: $C_{11}H_{19}N_3$ Ber. N 21,75%
„ „ 2 CH_2O: $C_{12}H_{19}N_3$ Ber. „ 20,49%
Gef. „ 19,64; 18,21; 18,65; 19,24; 19,51%

Aus diesen Analysen muss geschlossen werden, dass ein Körper entstanden ist, in welchem sich mit einem Mol Hydrazin wenigstens zwei, wahrscheinlich aber noch mehr Mol Formaldehyd vereinigt haben. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche aus 2 g Amino-campherhydrazon, wobei in wässriger Lösung mit soviel Formaldehyd versetzt worden war, bis kein Niederschlag mehr erfolgte und die Lösung kräftig nach Formaldehyd roch, wurde nach 5-stündigem Stehen abgesogen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. So wurden 2,3 g der neuen Verbindung erhalten. Wenn 1 Mol Formaldehyd reagiert hätte, wären 2,15 g, wenn 2 Mol eingewirkt hätten, 2,28 g des Kondensationsproduktes enststanden.

Soweit unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, scheint dieses Verfahren für eine quantitative Bestimmung nicht verwendbar zu sein. Immerhin aber konnte diese Reaktion zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd mit Nutzen verwendet werden, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

1,00-proz. Camphoryl-hydrazonlösung	+ 1-proz. CH_2O-Lösg.:		nach 1 Min. schöne Fällung.
0,10-proz. „	+ 1-proz. „	„	nach 15 Min. Trübung. nach 1 St. flockiger Niederschlag.
0,05-proz. „	+ 1-proz. „	„	nach 2 Stunden leichte Trübung.
0,01-proz. „	+ 1-proz. „	„	Lösung bleibt klar.

10,000-proz.	CH_2O-Lösung	+	1-proz.	Camphoryl-hydrazonlösg.	sofort gelbliche Trübg.
10,000-proz.	„ „	+	10-proz.	„	sofort dicker Niederschlag.
1,000-proz.	„ „	+	1-proz.	„	nach 1 Minute Niederschlag.
0,100-proz.	„ „	+	1-proz.	„	nach 5 Min. Niederschl.
0,010-proz.	„ „	+	1-proz.	„	nach 15 Min. Trübung.
0,0025-proz.	„ „	+	1-proz.	„	nach 1 Stunde deutlich erkennbare Trübung.
0,001-proz.	„ „	+	1-proz.	„	Lösung bleibt klar.

Ein grosser Überschuss von Formaldehyd kann, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, eine Ausfällung verhindern, weil sich der gebildete neue Körper in überschüssigem Formaldehyd auflöst.

Amino-campher-hydrazon und Acetaldehyd.

Wurde zu einer konzentrierten Lösung von Amino-campher-hydrazon reiner Acetaldehyd gegeben, so fiel sofort unter starker Erwärmung ein brauner, schmieriger Körper aus, wurde aber vorsichtig mit einer Lösung in Eiswasser gearbeitet, so entstand eine hellbraune, flockige Fällung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Benzin und verdünnter Salzsäure. Dagegen haben wir sie bis jetzt nicht umkrystallisieren können. Wie die Analyse zeigt, sind hier zweifellos mehr als 2 Mol Acetaldehyd in Reaktion getreten. Weitere Versuche ergaben, dass der Körper in Wasser viel leichter löslich ist als das Formaldehydderivat, denn eine 5-proz. Lösung von Acetaldehyd vermischt mit einer 10-proz. Lösung von Amino-campher-hydrazon gab erst nach mehreren Stunden eine leichte Trübung.

5,390 mg Subst. gaben 0,764 cm³ N_2 (18°, 739 mm)

Produkt mit 1 CH_3CHO:	$C_{12}H_{20}N_3$	Ber. N 20,28%
„ „ 2 CH_3CHO:	$C_{14}H_{25}N_3$	Ber. „ 18,02%
		Gef. „ 14,09%

Hydrazon des Camphoryl-urethans.

Wenn man 10 g Amino-campher-hydrazon in Äther löst und 6,5 g Chlorkohlensäure-ester dazu gibt, fällt sofort ein weisser, gelatinöser Niederschlag aus. Man lässt einige Stunden stehen und schüttelt die ätherische Emulsion mit verd. Salzsäure durch; in den Äther geht nur etwas überschüssiger Chlorkohlensäure-ester. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, nach dem Abdunsten der getrockneten Ätherlösung bleiben 12 g eines schmierigen weissen Pulvers zurück. Durch Umkrystallisation aus Benzol-Benzin (1:2) wurde der Körper als weisses, krystallines Pulver erhalten, aus welchem durch Umkrystallisation aus Alkohol kleine, farblose Prismen vom Smp. 143° erhalten werden konnten.

0,2789 g Subst. gaben 40,1 cm³ N_2 (11°, 744 mm)

$C_{13}H_{23}O_2N_3$ Ber. N 16,60 Gef. N 16,69%

Das Hydrazon ist leicht löslich in verd. Salzsäure, in Benzol und Alkohol.

Phenyl-thioharnstoff-Derivat.

1 g des Hydrazons des Camphoryl-urethans wurde in wenig Alkohol gelöst, nach dem Vermischen mit einigen Tropfen Phenylsenföl begann bald ein weisser Körper auszufallen, der, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, seidenglänzende Nädelchen bildete vom Smp. 208°.

0,2816 g Subst. gaben 35,55 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$C_{20}H_{28}O_2N_4S$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,35%

Kondensation zum Camphan-dihydro-triazon.

Man erhitzte 5 g des Camphoryl-urethan-hydrazons in einem Reagenzglase im Paraffinbad vorsichtig über den Smp. von 143°, wobei die Masse in leichtes Sieden geriet, um dann plötzlich zu einem Krystallkuchen zu erstarren. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildete feine, weisse Nädelchen vom Smp. 315° und erwies sich als vollkommen identisch mit der oben erwähnten, aus Camphoryl-urethan und Hydrazin dargestellten Verbindung.

Camphoryl-essigsäure-hydrazid (Formel VII).

55 g Camphoryl-essigsäure-äthylester und 40 g Hydrazin-hydrat wurden während einer Stunde in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem schmierigen Krystallkuchen, der mit Wasser angerieben und dann abgenutscht wurde. Ausbeute an rohem Produkt: 47 g = 95 % der Theorie. Der Körper lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren, dies ergibt ein weisses, krystallinisches Pulver vom Smp. 136°, leicht löslich in verd. Salzsäure und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2340 g Subst. gaben 0,5533 g CO_2 und 0,1894 g H_2O

0,1585 g Subst. gaben 0,3730 g CO_2 und 0,1309 g H_2O

0,2437 g Subst. gaben 26,7 cm³ N_2 (14°,738 mm)

$C_{12}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 64,28 H 8,93 N 12,46%

Gef. „ 64,49; 64,19 „ 9,06; 9,24 „ 12,45%

Beim Erwärmen mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung bildet sich ein schöner Silberspiegel.

p-Nitrobenzalderivat: Man liess 1,1 g des eben beschriebenen Hydrazides und 0,7 g p-Nitrobenzaldehyd, in Eisessig gelöst, mehrere Tage ohne Erwärmen stehen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der zunächst ausgefallene hellbraune Körper aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Schmutzig-gelbes, krystallinisches Pulver vom Smp. 143—144°.

5,952 mg Subst. gaben 0,618 cm³ N_2 (17°, 735 mm)

$C_{19}H_{23}O_4N_3$ Ber. N 11,76 Gef. N 11,82%

Piperonalderivat: Das ganz analog in alkoholischer Lösung dargestellte Derivat bildet, aus Benzin-Benzol (2 : 1) umkrystallisiert, kleine Krystalldrusen vom Smp. 147°.

6,557 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N_2 (15°, 741 mm)

$C_{20}H_{24}O_4N_2$ Ber. 7,88 Gef. N 8,11%

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-essigsäure-hydrazid.

Wie schon oben mitgeteilt, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Hydrazid nicht ein Azid, sondern das Amid der Camphoryl-essigsäure.

5 g feingepulvertes Camphoryl-essigsäure-hydrazid wurden unter Kühlung mit 30 cm³ Wasser verrührt und mit 12 cm³ einer 2-n. Natriumnitritlösung versetzt, dazu wurden langsam 2,5 cm³ Eisessig getropft. Der weisse, pulvrige Körper ging zunächst in eine schmierige Substanz über, um gegen Ende der Reaktion wieder fest zu werden. Während der ganzen Operation konnte eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet werden, und eine qualitative Untersuchung zeigte, dasss das Gas Stickoxydul war. Nun wurde noch 2 Stunden gerührt, abgesogen und aus Wasser, besser noch aus Benzol, umkrystallisiert. Man erhielt schöne, weisse, spiessige Nadeln vom Smp. 125°, die sich als vollkommen identisch erwiesen mit dem direkt aus der Säure dargestellten Camphoryl-essigsäure-amid (Formel VIII).

Um nun die Menge des bei dieser Reaktion entstandenen Stickoxyduls zu ermitteln, wurde ein quantitativer Versuch ausgeführt:

Als Reaktionsgefäss diente eine kleine Saugflasche (wie sie z. B. zum Absaugen mit Nutschen gebraucht wird); sie war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gaseinleitungsrohr in das Innere der Flasche führte und in dem ein Tropftrichter steckte. Das seitliche Ansatzrohr war mittels eines Gummischlauches und einer gebogenen Glasröhre mit einem Gasauffangrohr verbunden, das oben in ein Hahnrohr auslief und in einer pneumatischen Wanne stand; es war mit Kalilauge 1:1 angefüllt. In das Reaktionsgefäss kamen 2,24 g Camphoryl-essigsäure-hydrazid (= 0,01 Mol), 20 cm³ Wasser und 7 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung, etwas mehr als berechnet. Zunächst wurde durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom die Luft aus der Apparatur verdrängt; das Kohlendioxyd wurde in üblicher Weise durch Erhitzen von reinem Bicarbonat in einem eisernen Rohr hergestellt. Nun wurden 1,5 cm³ Eisessig zugetropft, worauf sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte; während dieser Zeit wurde der Kohlendioxydstrom möglichst reduziert. Nach einer halben Stunde aber wurde das bei der Reaktion entstandene Gas durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom in das Auffanggefäss getrieben.

Im Ganzen wurden erhalten 190 cm³ Gas. 21,8 cm³ wurden in der Explosionspipette mit Wasserstoff zur Explosion gebracht, das ergab eine Kontraktion von 19,2 cm³. Der Gehalt an N_2O war also 88%. Demnach waren in dem aufgefangenen Gase 167 cm³ Stickoxydul, währenddem 220 cm³ theoretisch hätten entstehen sollen. Die Gasmenge betrug also 76 % der Theorie. Dass hier nicht eine grössere Menge Stickoxydul erhalten wurde, rührt 1) von der bekannten grossen Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser her (unser Apparat war ja ziemlich primitiv),

und 2) verlief die Reaktion vielleicht nicht vollständig im Sinne der Gleichung. Indessen muss bemerkt werden, dass es nicht gelang, das Azid aufzufinden.

Verseifung des bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstandenen Amides.

3 g des Reaktionsproduktes erhitzte man während einer halben Stunde mit 10-proz. Natronlauge zum Sieden: starke Ammoniak-Entwicklung. Nach dem Ansäuern, Ausäthern usw. erhielt man ein gelbliches Öl, das unter 11 mm Druck bei 191° überdestillierte, in der Vorlage zu einer porzellanähnlichen Masse erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Benzin weisse, kompakte Nadeln lieferte, vom Smp. 83° der Camphoryl-essigsäure.

Amid der Camphoryl-essigsäure (Formel XIII).

Camphoryl-essigsäure-chlorid[1]) wurde in absolutem Äther gelöst und unter guter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Man liess dann noch 2 Tage im Eisschrank stehen und darauf den Äther abdunsten. Weisses Pulver. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurden weisse, spiessige Krystalle vom Smp. 125° erhalten.

0,1839 g Subst. gaben 10,9 cm³ N_2 (12°, 726 mm)
$C_{12}H_{19}O_2N$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,68%

Camphan-dihydro-pyridazinon (Formel IX).

Der Übergang des Camphoryl-essigsäure-hydrazides in das Pyridazinon unter Wasserabspaltung erfolgt so leicht, dass nach verschiedenen Methoden gearbeitet werden konnte:

1) 5 g Camphoryl-essigsäure-hydrazid, mit 20 g gepulvertem Zinkchlorid vermischt, wurden in einem Paraffinbad während einer Stunde auf 220° erhitzt. Zuerst trat lebhaftes Schäumen der Schmelze ein, welches gegen Ende der Reaktion aufhörte. Nach dem Erkalten wurde in verd. Salzsäure aufgenommen, dabei blieb ein hellbrauner Körper unlöslich zurück, der nach dem Absaugen aus Benzol umkrystallisiert werden konnte, wobei er schöne, glänzende, weisse Blättchen bildete vom Smp. 216°.

2) Das Hydrazid wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, der mit Salzsäuregas gesättigt war. Liess man noch 12 Stunden stehen und dann den Äther verdunsten, so wurde derselbe Körper vom Smp. 216° erhalten.

3) Die bequemste und rascheste Methode ist die folgende: Das Hydrazid wurde in wenig konz. Schwefelsäure gelöst und nach einer Stunde unter gutem Umrühren auf Eis gegossen. Das in weissen Blättchen ausgefallene Reaktionsprodukt zeigte sofort den Smp. 216°.

[1]) Helv. I, 335 (1918).

3,890 mg Subst. gaben 9,980 mg CO_2 und 3,075 mg H_2O
0,1700 g Subst. gaben 19,95 cm³ N_2 (13°, 735 mm)
0,1550 g Subst. gaben 19,20 cm³ N_2 (19°, 734 mm)
0,2178 g Subst. gaben in 11,87 g Aceton eine Siedepunktserhöhung von 0,169° [1])

$C_{12}H_{18}ON_2$ Ber. C 69,90 H 8,74 N 13,59% Mol.-Gew. 206,1
Gef. „ 69,99 „ 8,85 „ 13,58; 13,70% „ 194,3

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Benzin, sowie in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalilaugen. In konz. Salzsäure ist er leicht löslich, Wasser fällt ihn aber sofort wieder aus. Kochen mit Kalilauge oder mit Acetylchlorid in Pyridinlösung lässt ihn unverändert.

Nitrosoderivat: Das Pyridazinon wurde in konz. Salzsäure gelöst und portionenweise unter Rühren mit einem Überschuss an Natriumnitritlösung versetzt. Nach 2 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Körper in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und in der Kälte abgedunstet. Der Körper liess sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, strohgelben Nadeln erhalten, die sich bei 180° zersetzten.

4,683 mg Subst. gaben 0,622 cm³ N_2 (13°, 741 mm)
$C_{12}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,87 Gef. N 15,46%

Wie die Analyse zeigt, war der Körper nicht rein. Die Substanz ist eben sehr unbeständig. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Smp. 216° des Pyridazinons wieder erhalten.

Methylderivat: Eine Lösung von 5 g des Pyridazinons in Methylalkohol, 2 g Kaliumhydroxyd und 6 g Methyljodid wurden während 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde vom Kaliumjodid abfiltriert, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein hellbrauner Körper auskrystallisierte, der durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser weisse, moosartig verfilzte Nadeln lieferte vom Smp. 152°.

7,339 mg Subst. gaben 0,816 cm³ N_2 (13°, 738 mm)
$C_{13}H_{20}ON_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 12,59%

Das Methylderivat ist in konz. Salzsäure löslich, wird durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, ist in heisser verdünnter Salzsäure aber löslich. In Natronlauge ist es etwas leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Hydrazin auf Camphoryliden-essigsäure-ester. Camphoryliden-essigsäure-hydrazid (Formel XI).

Zu einer Lösung von 20 g Camphoryliden-essigsäure-methylester in 50 cm³ Alkohol gab man 20 g Hydrazin-hydrat und liess einen Tag lang in verschlossenem Kolben stehen. Die leicht gelbliche Lösung wurde nunmehr in einer flachen Krystallschale zum Verdunsten hingestellt. Allmählich krystallisierte eine weisse Substanz aus, im Ganzen 12 g. Aus der Mutterlauge konnte nur noch ein ölig-schmieriger Körper erhalten werden, der sich nicht mehr weiter reinigen liess. Das rohe Hydrazid, das, unter dem Mikroskop betrachtet, farblose Tafeln mit abgeschrägten Kanten bildete, wurde nach sorgfältigem Trocknen aus Chloroform oder aus Essigsäure-äthylester umkrystallisiert, und nun entstanden kleine, weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 114°.

[1]) Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde in dem kürzlich von *Rupe* und *Wassilieff* beschriebenen Apparate ausgeführt (Helv. **11**, 713 (1928)).

0,2086 g Subst. gaben 0,4336 g CO_2 und 0,1666 g H_2O
3,688 mg Subst. gaben 0,699 cm³ N_2 (18°, 735 mm)
$C_{12}H_{22}O_2N_4$ Ber. C 56,64 H 8,73 N 22,04%
Gef. „ 56,69 „ 8,94 „ 22,02%

Camphoryliden-essigsäure-hydrazid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Alkalilaugen; schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure-äthylester und in Benzin[1]).

Die Analyse bestätigt, dass hier ein Körper entstanden war, mit welchem an das zunächst gebildete Säurehydrazid noch ein Mol Hydrazin in Reaktion trat (vgl. die Versuche mit Salzsäure weiter unten).

Camphan-pyridazon (Formel XII).

Das Hydrazid der ungesättigten Säure geht beinahe noch leichter in einen Ring über als das der gesättigten.

1) 2 g des Hydrazides erhitzte man kurze Zeit mit 15 cm³ verd. Schwefelsäure zum Sieden. Beim Abkühlen krystallisierten kleine, weisse Nadeln aus; wir krystallisierten sie um aus einem Gemisch von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser und erhielten schöne, seidenglänzende, spiessige Nadeln vom Smp. 228°.

2) Aus 1 g Hydrazid, in Chloroform gelöst, mit Salzsäure gesättigtem Chloroform versetzt, fiel ein weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Smp. 228° besass.

3) Wenn 1 g des Hydrazides in 10 cm³ verd. Salzsäure eben bis zum Aufsieden erhitzt wird, so erstarrt die Lösung sofort zu einem weissen Krystallbrei des Pyridazons.

4,210 mg Subst. gaben 10,87 mg CO_2 und 3,055 mg H_2O
5,205 mg Subst. gaben 0,621 cm³ N_2 (17°, 740 mm)
$C_{12}H_{16}ON_2$ Ber. C 70,54 H 7,90 N 13,72%
Gef. „ 70,44 „ 8,12 „ 13,68%

Die Substanz ist leicht löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Sodalösung oder Ammoniak, aber löslich in Natronlauge. Kühlt man eine konzentrierte Lösung in Natronlauge ab, so krystallisiert das Natriumsalz aus, welches beim Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht.

Dass bei dieser Einwirkung von Säure 1 Mol. Hydrazin abgespalten wird, konnte folgendermassen bewiesen werden: Nach dem Auskochen mit Salzsäure wurde die Mutterlauge vom abfiltrierten Pyridazon auf dem Wasserbad stark eingeengt, dann mit soviel Ammoniak versetzt, dass sie eben noch schwach sauer reagierte und dann mit einem Überschusse an Benzaldehyd durchgeschüttelt. Um den überschüssigen Aldehyd zu vertreiben, wurde auf dem Wasserbade etwas eingedunstet

[1]) Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid entstand ebenfalls Stickoxydul, doch blieb das Bild der Reaktion zunächst unklar, da ja auch das zweite angelagerte Hydrazin bei dieser Umsetzung beteiligt sein konnte. Die Versuche müssen noch wiederholt werden, bevor wir darüber Mitteilung machen.

und das ausgeschiedene Benzalazin abfiltriert und getrocknet. Erhalten an aus Alkohol umkrystallisiertem Benzalazin 0,7 g vom Smp. 93° entspr. 88% der Theorie.

Das Methylderivat wurde erhalten durch 5-stündiges Erwärmen im Einschmelzrohr im Wasserbade von 2 g Pyridazon in methylalkoholischer Lösung mit 0,9 g Kaliumhydroxyd und 2 g Methyljodid. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit etwas Methylalkohol herausgespült, vom Kaliumjodid abfiltriert und der Alkohol vorsichtig abgedunstet. Die zurückbleibende hellbraune, krystallinische Masse lösten wir in heissem Benzin und kochten mit Tierkohle. Aus dem Filtrate krystallisiert die Methylverbindung in wasserklaren, prismatischen, zu Büscheln vereinigten Gebilden aus vom Smp. 117°.

3,762 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N_2 (15°, 749 mm)
$C_{13}H_{18}ON_2$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,83%

Die Verbindung ist leicht in Salzsäure löslich, aber nur sehr wenig in Alkalilauge.

Camphan-2-keto-pyrrolin (Formel XIV).

Das oben erwähnte Amid der Camphoryl-essigsäure (Formel XIII), das übrigens auch durch Erhitzen des Camphoryl-essigsäure-äthylesters mit konz. alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf 160° leicht erhalten werden kann, wurde mit gepulvertem Zinkchlorid so lange im Paraffinbade auf 220° erwärmt, bis das leichte Schäumen aufgehört hatte. Dann wurde mit verd. Salzsäure durchgerieben und der darin unlösliche Teil mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers entstand eine dicke, braune Schmiere, durch mehrmaliges Erwärmen mit einer Mischung von Benzol-Benzin gelang es, daraus einen krystallinischen Körper zu erhalten, der ungefähr bei 160° schmolz, aber noch sehr unrein war. Besser verliefen die Versuche, wenn auch die Ausbeuten noch sehr unbefriedigende waren, unter Verwendung von Phosphorpentoxyd. 15 g Camphoryl-essigsäure-amid erhitzte man in 60 cm³ Toluol während 4 Stunden zum Sieden, wobei portionenweise 20 g Phosphorpentoxyd zugefügt wurden. Nun wurde das Toluol mit Wasserdampf übergetrieben, der braune, schmierige Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine braune Masse, die aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Benzin umkrystallisiert wurde. Nach und nach schied sich ein noch schmieriger krystallinischer Körper aus, der nach dem Abpressen auf Ton in Benzollösung mit Tierkohle gekocht wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte der Körper in kleinen, hellbraunen Nädelchen vom Smp. 156°.

5,010 mg Subst. gaben 13,875 mg CO_2 und 4,00 mg H_2O
5,683 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
$C_{12}H_{17}ON$ Ber. C 75,34 H 8,97 N 7,33%
Gef. „ 75,55 „ 8,93 „ 7,27%

Die neue Verbindung ist löslich in konz. Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt; unlöslich in Alkali.

Tabelle über die Löslichkeit obiger Verbindungen.

	Löslichkeit in HCl	Löslichkeit in NaOH
Camphan-keto-tetrahydro-triazin II resp. IV	in konzentrierter	wenig löslich in alkohol. Kali
Camphan-dihydro-pyridazinon IX	in konzentrierter	
Methylderivat	in heisser verdünnter	wenig löslich
Camphan-pyridazon XII	leicht in verdünnter	löslich, gibt Na-Salz
Methylderivat	leicht löslich	wenig löslich
Camphan-keto-pyrolin XIV	in konzentrierter	unlöslich

Curriculum vitae.

Am 29. Juli 1902 wurde ich, Fritz Buxtorf, in Basel geboren als Sohn des Fritz Buxtorf, Kaufmann, und seiner Gattin Lina geb. Schilling, beide von Basel. Ich besuchte die Primarschule, die Untere und Obere Realschule in Basel und bestand an dieser Anstalt im Herbst 1922 die Maturität.

Seit dem Wintersemester 1922/23 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Im Februar 1925 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie und im Februar 1926 dasjenige in organischer Chemie. Seit dem Februar 1926 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe; die vorliegende Arbeit begann ich im November 1926 und beendete sie im Januar 1929.

Seit Herbst 1926 war es mir vergönnt, bei Herrn Prof. Rupe Privatassistent zu sein. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Rupe für die mannigfachen Ratschläge und Anregungen, die mir besonders während meiner Arbeitszeit im Privatlaboratorium zuteil wurden, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, W. Matthies, M. Reinhard, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, E. Tappolet, H. Veillon, L. Zehnder und H. Zickendraht.

Allen meinen Lehrern mein bleibender Dank.